



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 474 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 11 B 5/68

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 11 B / 333 457 7	(22)	10. 10. 89	(44)	28. 03. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71) siehe (73)

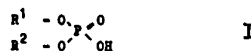
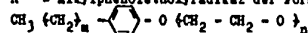
(72) Schwarz, Christina, Dipl.-Chem.; Böhme, Anita, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Neumann, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Krüger, Volker, Dipl.-Chem.; Stopperka, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE

(73) VEB Magnetbandfabrik Dessau, Kochstedter Kreisstraße, O - 4500 Dessau, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial

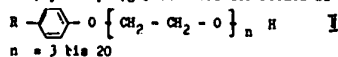
(55) magnetisches Aufzeichnungsmaterial; Speicherung von Ton- und Videosignalen; polymere Bindemittel; Bindemittelgemisch; Dispergieren; Dispergierhilfsmittel
(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial für die Speicherung von Ton- und Videosignalen sowie von Daten in digitaler und analoger Form, bestehend aus einem nichtmagnetischen und nichtmagnetisierbaren Träger und einer darauf befindlichen magnetisierbaren Schicht magnetischer Pigmente, die in einem polymeren Bindemittel oder Bindemittelgemisch feinteilig verteilt vorliegen, beschrieben und daß für das Dispergieren des magnetischen Pigmentes als Dispergierhilfsmittel ein ternäres Gemisch eines A: Phosphorsäureesters der Formel I und B: Alkylphenolpolyglykolethers der Formel II und C: Alkylamidomethylidimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonats der Formel III vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes mit $R^1 = C_8 H_{12}$ bis $C_{14} H_{28}$ $R^2 = C_{10} H_{21}$ bis $C_{16} H_{33}$ zur Anwendung kommt.
Formeln I, II, III

A: Phosphorsäureesters der Formel I

mit $R^1 =$ Alkylphenolthoxyradikal der Formel $m = 4$ bis 21 $n = 3$ bis 20 und $R^1 = R^2$ (Diester) oder H (Monoester)

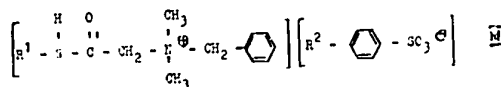
und

B: Alkylphenolpolyglykolethers der Formel II

 $n = 3$ bis 20

und

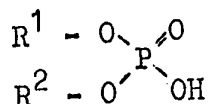
C: Alkylamidomethylidimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonats der Formel III



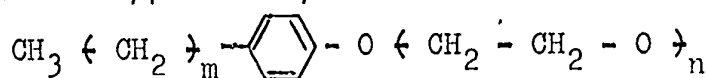
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial aus einer Dispersion von feinteiligem, magnetisch anisotropen Material in einer Lösung aus organischem Lösungsmittel, Polymerbindemittel und üblichen Zusatzstoffen wie Gleitmittel, Dispergierhilfsmittel und Antistatika, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichtung der magnetisierbaren Pigmentteilchen durch ein Magnetfeld und Entzug des Lösungsmittels aus der Schicht, **gekennzeichnet dadurch**, daß für das Dispergieren des magnetischen Pigmentes als Dispergierhilfsmittel ein ternäres Gemisch eines

A: Phosphorsäureesters der Formel I



mit R^1 = Alkylphenoethoxyradikal der Formel

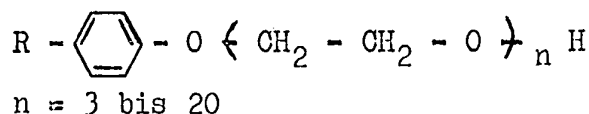


$m = 4$ bis 21

$n = 3$ bis 20

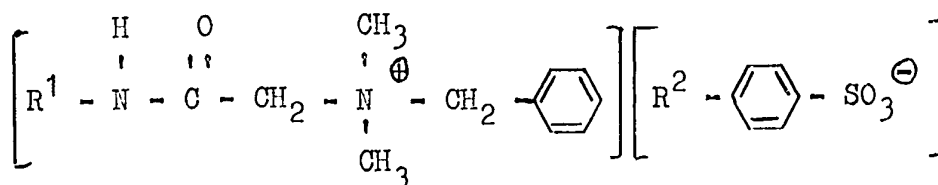
und $\text{R}^1 = \text{R}^2$ (Diester) oder H (Monoester)
und

B: Alkylphenolpolyglykoethers der Formel II



und

C: Alkylamidomethyldimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonats der Formel III



vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes mit

$\text{R}^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ bis $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$

$\text{R}^2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ bis $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

zur Anwendung kommt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis der Komponenten A und B 9:0,2 bis 1:2,25, vorzugsweise 4:0,4 bis 2:0,8, beträgt und das Verhältnis der Summe der Komponenten A und B ($A + B$) zur Komponente C' 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 1:3 bis 9:1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das ternäre Gemisch der Dispergierhilfsmittel A und B und C in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment, in der Magnetbandrezeptur eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropen Material und üblichen Zusatzstoffen in einer Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetische und nichtmagnetisierbare Unterlage, Ausrichten der magnetisierbaren Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht.

Magnetische Aufzeichnungsträger werden zur Aufnahme und Wiedergabe von Ton, Bild und Daten verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

An Magnetschichten, die in modernen Audio- und Videoaufzeichnungs- und Wiedergabegeräten verwendet werden, werden neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie Flexibilität, Elastizität, Reiß- und Abriebfestigkeit, vor allem auch Verbesserungen bei den Aufzeichnungs- und Wiedergabeeigenschaften gefordert.

Um dieses Ziel zu erreichen, ist es erforderlich, außer der Verwendung besonders geeigneter Magnetpigmente, wie Chromdioxid, cobaltmodifizierten Eisenoxiden und ferromagnetischen Metallteilchen, die in der Magnetschicht insgesamt enthaltenen Materialien so auszuwählen, daß die Magnetschichten eine besonders hohe remanente Magnetisierung in der Aufzeichnungsrichtung, eine ausgeprägte glatte Oberfläche sowie eine hohe Packungsdichte aufweisen.

Oberflächenrauigkeit, Remanenz und Ausrichtungsgrad lassen sich in hohem Maße durch das verwendete Bindemittel und die ausgewählten Zusatzstoffe beeinflussen. Von den Zusatzstoffen sind es in erster Linie die sogenannten Dispergiermittel, welche durch die Verbesserung der Dispergierbarkeit die Verbesserung der Dispergierbarkeit die Verdichtung und Ausrichtbarkeit der Magnetteilchen beeinflussen.

Dispergiermittel werden den Magnetbandsuspensionen zu Beginn des Dispergiervorganges sowie zur leichteren Verteilung des Magnetpigmentes in der Lackphase zugesetzt.

Dabei handelt es sich in erster Linie um oberflächenaktive Substanzen, deren Molekülstrukturen einen hydrophilen und einen hydrophoben Rest aufweisen. Ihre wirksame Struktur besitzt dabei anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Charakter.

Als Dispergierhilfsmittel, die bei der Herstellung magnetischer Aufzeichnungsträger zum Einsatz kommen, können vor allem solche Stoffsysteme wie Lecithin, metallorganische und phosphorhaltige Verbindungen genannt werden.

Lecithin als Naturstoff mit hohem Anteil nichttensidischer Begleitstoffe ist für hochwertige Aufzeichnungsträger nicht geeignet. In neueren Schriften verwendetes Reinecithin ist nur mit einem hohen Aufwand erhältlich.

Einen Überblick über einen solchen Reinigungsprozeß gibt die DE OS 2728087.

Die metallorganischen Verbindungen (DE AS 1195810, DE OS 3123012, DE OS 3138278, DE OS 3139297, DE OS 3314201, DE OS 3339244), diese schon allein von der Synthese her komplizierten Verbindungen, stellen auch an die Adsorptionsstellen der Pigmentoberfläche besondere, meist sterisch geartete Anforderungen.

Damit wird bei gleicher Adsorptionsehtalpie der Betrag der Adsorptionsehtalpie herabgesetzt und für die praktische Anwendung die selektive Wirksamkeit verringert. Die phosphorhaltigen Tenside stellen sich zumeist als Phosphorsäureester dar, die allein (DE OS 1234234) oder im Gemisch mit andersartigen Tensiden eingesetzt werden.

Als Beispiele der Kombination bekannter Netzmittel zur Erzielung weiterer Verbesserungen im Prozeß der Herstellung von Magnetschichten seien genannt Lecithin und Nonylphenylpolyethylenglykolmonophosphat (US PS 4540627), das Salz eines Amins und eines Mono- und/oder Diesters der Phosphorsäure (DE OS 2754883) sowie Alkylarylsulfonsäuren im Gemisch mit Mono- und Diestern der Phosphorsäure (DE OS 2250384).

In der GB PS 2097415 werden Phosphorsäureester, die über ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen verfügen, als Dispergatoren beschrieben, insbesondere Umsetzungsprodukte aus einem Di-(hydroxypolyoxalkylen)-phosphorsäureester mit einem Addukt aus einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und einem Polyisocyanat. Gleichfalls werden strahlenhärtbare Dispergatoren für die Herstellung magnetischer Schichten in der DE OS 3537258 auf der Basis ethylenisch ungesättigter Phosphorsäureester beschrieben, die aus einem Umsetzungsprodukt eines (Meth)acrylsäureesters und/oder Oligo(meth)acrylates, eines gesättigten und/oder ethylenisch ungesättigten tertiären Alkylamins sowie Phosphorpentoxid bestehen und zur Ausbildung betain-artiger Strukturen befähigt sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente, wie Chromdioxid, γ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Metallpigment und Bariumferrit, eine stärkere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche und einen gegen Zersetzung der Pigmente zu nichtmagnetischen Bestandteilen stabilisierenden Effekt zu erreichen.

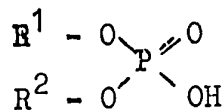
Die Neigung zur Reagglomeration der Pigmentpartikel soll gleichfalls herabgesetzt werden. Das Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial soll sich durch eine Verringerung der in das System einzubringenden Mahlarbeit, durch eine Anhebung der magnetischen Vorzugsrichtung und damit der remanenten Magnetisierung in der vorgesehenen Aufzeichnungsrichtung sowie durch eine erhöhte Packungsdichte auszeichnen. Diese positiven Aspekte sollen sich anwendungstechnisch in hohen Gebrauchswerteigenschaften, wie z. B. einem hohen Niveau speichertechnischer Eigenschaften sowie einer gegenüber dem Stand der Technik mindestens vergleichbaren Klima- und Langzeitstabilität gebrauchswertspezifischer Magnetbändeigenschaften dokumentieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

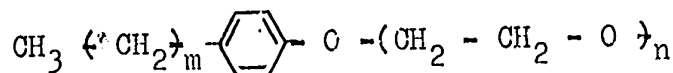
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wirkungsvollere Dispergierung der magnetischen Pigmente, wie Chromdioxid, γ -Eisenoxid, cobaltdotiertes Eisenoxid, Metallpigment und Bariumhexaferrit, eine spätere Hydrophobierung der Pigmentoberfläche und einen gegen Zersetzung der Pigmente zu nichtmagnetischen Bestandteilen stabilisierenden Effekt zu erreichen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß im Verfahren zur Herstellung von magnetischem Aufzeichnungsmaterial durch Dispergieren von feinteiligem magnetisch anisotropen Material und üblichen Zusatzstoffen in der Polymerbindemittellösung, schichtförmigem Auftragen der Dispersion auf eine nichtmagnetisierbare und nichtmagnetische Unterlage, Ausrichten der magnetischen Partikel mit Hilfe eines Magnetfeldes, Entzug der Lösungsmittel aus der aufgetragenen Schicht und einer geeigneten Oberflächenbehandlung der Magnetschicht geeignete Netzmittel als Dispergierhilfsmittel zum Einsatz kommen.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß sich magnetische Aufzeichnungsträger mit höherer Qualität herstellen lassen, wenn erfindungsgemäß beim Dispergieren ein ternäres Gemisch eines

A: Phosphorsäureesters der Formel I



mit R^1 = Alkylphenolethoxyradikal der Formel



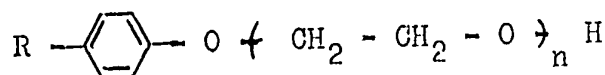
$$m = 4 \text{ bis } 21$$

$$n = 3 \text{ bis } 20$$

und $\text{R}^1 = \text{R}^2$ (Diester) oder H (Monoester)

und

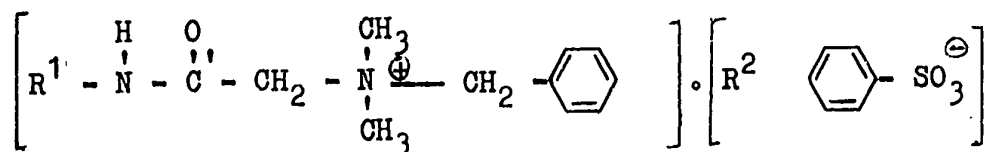
B: Alkylphenolpolyglykolethers der Formel II



$$n = 3 \text{ bis } 20$$

und

C: Alkylamidomethyldimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonats der Formel III



vom Typ eines Katlon-Anlon-Tensid-Komplexes mit

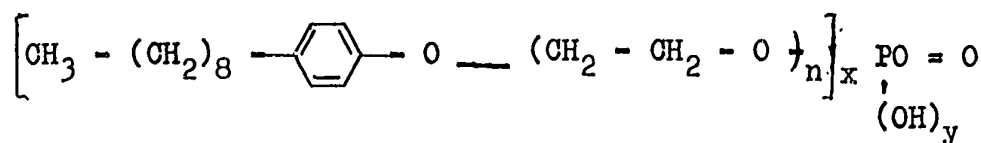
$$\text{R}^1 = \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ bis } \text{C}_{14}\text{H}_{29}$$

$$\text{R}^2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21} \text{ bis } \text{C}_{16}\text{H}_{33}$$

zur Anwendung kommt und das Verhältnis der Komponenten A und B 9:0,2 bis 1:2,25, vorzugsweise 4:0,4 bis 2:0,8, beträgt und das Verhältnis der Summe der Komponenten A und B (A + B) zur Komponente C 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 1:3 bis 9:1, beträgt.

Dieses erfindungsgemäße Gemisch an Dispergierhilfsmitteln wird in der zu dispergierenden Suspension in einer Menge von 0,2 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 5,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge magnetischen Pigments, eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich als Komponente A gemäß Anspruch 1 insbesondere Phosphorsäureester der Formel:



$$\text{mit } n = 3 \text{ bis } 20$$

$$\bar{n} = 8,5$$

$$x, y = 1 \text{ bis } 2$$

$$x + y = 3$$

die sich in folgenden Kennwerten beschreiben lassen:

Molekulargewicht: Monoester 650 g/mol; Diester 1202 g/mol

$$\text{Dichte } 20^\circ\text{C}: \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] \text{ ca. } 1.1$$

Siedetemperatur: $[\text{C}] > 200$

Festpunkt: $[\text{C}] \text{ ca. } -5$

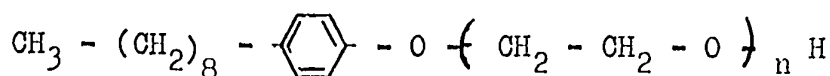
Viskosität 20°C [m Pa · s]: ca. 6 200

Gehalt an titrierbarem Phosphor mindestens 3,8%

Gehalt an organisch gebundenem Phosphor mindestens 3,2%

Gehalt an anorganisch gebundenem Phosphor mindestens 1,0%

als Komponente B gemäß Anspruch 1 insbesondere Alkylphenolpolyglykoether der Formel

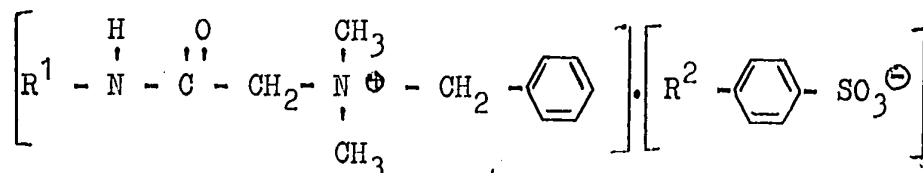


mit $n = 3$ bis 20 mit den Kennwerten

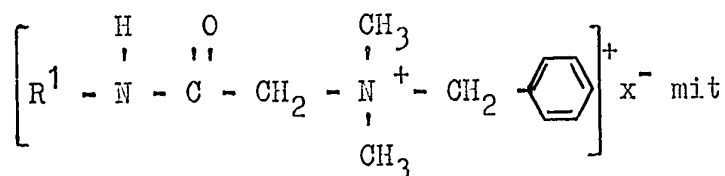
OH-Zahl: 95-101

Wassergehalt: 1,92%

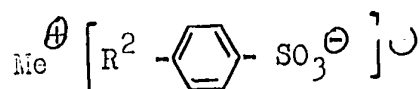
und als Komponente C gemäß Anspruch 1 eine Alkylamidomethyldimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonat der Formel



vom Typ eines Kation-Anion-Tensid-Komplexes, der sowohl in der polaren als auch in der apolaren Phase gut löslich ist. Die Herstellung der Komponente C erfolgt vorteilhafterweise in den aquimolaren Mengen eines kationenaktiven Tensids der Formel IV



obengenannter Bedeutung für R^1 sowie X^- = Halogenid und eines anionenaktiven Tensids der Formel V



mit oben beschriebener Bedeutung für R^2 und $\text{Me}^\oplus$ = (Ionen der 1. Hauptgruppe des PSE sowie Ammonium- oder Wasserstoffionen) umgesetzt werden.

Für die Zusammensetzung der magnetischen Dispersion werden die handelsüblichen Produkte der Magnetbandindustrie eingesetzt und für die Verarbeitung die üblichen Methoden angewendet. Als magnetisch anisotropes Material werden bevorzugt feinteilige nadelförmige $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Pigmente, cobaltdotierte Eisenoxide, Chromdioxid, Bariumferrite und Metallpigmente verwendet.

Als Bindemittel für die Magnetschichten kommen die üblichen Polymere, wie Polyurethanelastomere, hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate (Polyvinylformal u. a.), chlorierte Polymere, Nitrocellulose, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Epoxidharze und geeignete Abmischungen aus den Polymeren zum Einsatz.

Als organische Lösungsmittel für die Herstellung der Dispersionen eignen sich die dafür bekannten Lösungsmittel wie cyclische Ketone (Cyclohexanon), Aromaten (Benzen, Toluol, Xylen), lineare Ketone (Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon), cyclische Ether (Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Essigsäureethyl-, Essigsäurebutylester) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (Dichlorethan, Dichlormethan) sowie Lösungsmittelmischungen.

Zu den erstellenden Dispersionen können weitere übliche Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften wie Ruß oder Graphit als Antistatika sowie Silikonöle, Pflanzenöle, Carbonsäuren und/oder deren Ester oder Amine als Gleitmittel zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten magnetischen Aufzeichnungsträger zeichnen sich insbesondere in einem hohen Rechteckfaktor ϕ_{RS}/ϕ_S , einem hohen Volumenfüllfaktor, einem hohen Ausrichtungskoeffizienten K_A und einer geringen Schaltfeldstärkenverteilung SFD sowie damit verbunden einem hohen Niveau speichertechnischer Eigenschaften aus. Auf Grund der erzielten Verbesserungen besitzen die magnetischen Aufzeichnungsmaterialien vorteilhaftere Aufnahme- und Wiedergabequalitäten, auch nach künstlicher Alterung bei erhöhter Temperatur und relativer Feuchte.

Ausführungsbeispiel

In einer Rührwerkskugelmühle werden folgende Stoffe dispergiert (die angegebenen Teile beziehen sich auf das Gewicht)

100 Teile Chromdioxid

77,4 Teile Methyläthylketon

25,8 Teile Cyclohexanon

1,12 Teile eines Phosphorsäureesters der Formel I gemäß Anspruch 1

0,28 Teile eines Alkylphenolpolyglykoethers der Formel II gemäß Anspruch 1

1,40 Teile eines Alkylamidomethyldimethylbenzylammoniumalkylbenzensulfonats der Formel III gemäß Anspruch 1

63,3 Teile einer 20 Gew.-%igen Lösung eines elastomeren Polyesterurethans in einem Lösungsmittelgemisch aus 75 Teilen Methylethylketon und 25 Teile Cyclohexanon

42,4 Teile einer 20 Gew.-%igen Lösung eines thermoplastischen amorphen Polyesterurethans in einem Lösungsmittelgemisch aus 75 Teilen Methylethylketon und 25 Teile Cyclohexanon

0,93 Teile eines Stearinsäurebutylesters

0,40 Teile eines Methylphenylpolysiloxans

Die magnetische Dispersion wird filtriert und mittels eines geeigneten Antragsverfahrens auf eine 11 µm starke Polyethylenterephthalatunterlage aufgetragen. Dabei wird das Pigment in einem äußeren Magnetfeld in eine Vorzugsrichtung orientiert, das Lösungsmittel aus der Schicht durch geeignete Energiequellen ausgetrieben und die getrocknete Magnetschicht kalandriert. Nach dem Trocknen und Kalandrieren besitzt die magnetisch aktive Schicht eine Dicke von 4,6 µm.

Die beschichtete Magnetbahn wird auf eine Bandbreite von 3,81 mm aufgeschnitten. Zur Verbesserung der Hydrolyse- und Klimabeständigkeit der Magnetschicht kann der Dispersion in Abhängigkeit vom eingesetzten Polyesterurethan vor ihrem Antrag auf die Polyesterunterlage ein Polyisocyanat zugesetzt werden.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1. An Stelle des erfindungsgemäßen ternären Dispergierhilfsmittelgemisches wird ein durch Veresterung von Phosphorpentoxid mit Fettalkoholen ($C_{10}-C_{16}$) hergestellter saurer Phosphorsäureester eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 2

Hierbei handelt es sich um ein dem Stand der Technik entsprechendes handelsübliches IE CII-Audiokassettenband des VEB MBF Dessau.

In der nachfolgenden Tabelle erfolgt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der nach oben genannten Beispiele hergestellten Magnetbänder.

Tabelle

Kennwerte	Ausführungs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2
K_A	3,8	2,1	2,4
SFD	0,43	0,44	0,44
$\varnothing_{RS}/\varnothing_S$	0,89	0,86	0,86
Volumenfüllfaktor (%)	46,1	43,0	41,2
R_{max} (µm)	0,276	0,327	0,345
R_s (µm)	0,029	0,032	0,031
RDN (cm^{-1})	342	276	288
$D_{0.3}$ (dB)	+5,7	+3,9	+3,8
D_{10max} (dB)	-6,9	-7,9	-7,7
E_{315} Hz	+0,6	-0,2	-0,6
E_{10} kHz	+0,6	-0,2	-0,6
E_{15} kHz	+0,8	-0,1	-0,4
$D_{0.3}$ (dB)	+5,4	+3,4	+3,2
nach Klima (8 d, 35 °C, 95 % r.F.)			
D_{10max} (dB)	-7,2	-8,4	-8,4
nach Klima (8 d, 35 °C, 95 % r.F.)			
E_{315} Hz (dB)	+0,3	-0,5	-0,8
nach Klima (8 d, 35 °C, 95 % r.F.)			
E_{15} kHz	+0,5	-0,5	-0,8
nach Klima (8 d, 35 °C, 95 % r.F.)			